

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-296662

(P2001-296662A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	4 J 0 0 2
214/22		214/22	4 J 1 0 0
214/26		214/26	
216/14		216/14	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-117209 (P2000-117209)

(22) 出願日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 児玉 俊一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 金子 勇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液で現像可能で、短波長の光源が適用でき、平坦性、ドライエッチング耐性、耐熱性等に優れたレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 フルオロオレフィンなどの含フッ素モノマー (a) のモノマー単位、ブロック化された酸性基を有するビニルモノマー (b) のモノマー単位および脂環型ビニルモノマー (c) のモノマー単位を含む含フッ素ポリマー (A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (B) および有機溶媒 (C) を含むレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $CF_3 = CX^1X^2$ （ただし、 $X^1$ は水素原子またはフッ素原子、 $X^2$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパーフルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロアルコキシ基、を表す）で表される含フッ素モノマー（a）のモノマー単位、ブロック化された酸性基を有するビニルモノマー（b）のモノマー単位および脂環型ビニルモノマー（c）のモノマー単位を含む含フッ素ポリマー（A）、照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）および有機溶媒（C）を含むことを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 ブロック化された酸性基が、水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、または水酸基がブロック化されたポリフルオロヒドロキシフェニル基である、請求項1に記載のレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なレジスト組成物に関する。さらに詳しくは半導体集積回路などの回路製造に用いるレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路の製造工程において、回路パターンの細密化に伴い高解像度でしかも高感度の光レジスト材料が求められている。回路パターンが微細になればなるほど露光装置の光源の短波長が必須である。250nm以下のエキシマレーザーを用いるリソグラフィー用途にはポリビニルフェノール系樹脂、脂環式アクリル系樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等が提案されているが、充分なる解像性、感度を有するに至っていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本特許出願の目的は、アルカリ水溶液で現像可能で短波長の光源が適用でき、平坦性、ドライエッチング耐性、耐熱性等に優れたレジスト組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされた以下の発明である。

【0005】 $CF_3 = CX^1X^2$ （ただし、 $X^1$ は水素原子またはフッ素原子、 $X^2$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパーフルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロアルコキシ基、を表す）で表される含フッ素モノマー（a）のモノマー単位、ブロック化された酸性基を有するビニルモノマー（b）のモノマー単位および脂環型ビニルモノマー（c）のモノマー単位を含む含フッ素ポリマー（A）、照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）および有機溶媒（C）を

含むことを特徴とするレジスト組成物。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の組成物について具体的に説明する。

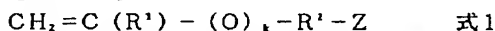
【0007】含フッ素ポリマー（A）は、含フッ素モノマー（a）、モノマー（b）およびモノマー（c）に由来するモノマー単位（以下、各モノマー単位をモノマー単位（a）、モノマー単位（b）、モノマー単位（c）という）を必須成分として含有する。

【0008】 $CF_3 = CX^1X^2$ で表される含フッ素モノマー（a）としては、 $X^1$ がフッ素原子で、かつ $X^2$ がフッ素原子、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基である化合物が好ましい。これ以外の好ましいモノマーとしてはフッ化ビニリデンがある。含フッ素モノマー（a）としては、特にテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、アルコキシ基の炭素数が3以下のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）が好ましい。これらのモノマーは単独でも2種以上併用も可能である。

【0009】ビニルモノマー（b）中のブロック化された酸性基における酸性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、パーフルオロアルキル基やアルキル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基、アリール基に結合した水酸基などがある。好ましい酸性基は、カルボン酸基、トリフルオロメチル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基、トリフルオロメチル基とメチル基が結合した炭素原子に結合した水酸基およびフェニル基に結合した水酸基である。特に好ましい酸性基は、トリフルオロメチル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基、トリフルオロメチル基とメチル基が結合した炭素原子に結合した水酸基、およびフェニル基に結合した水酸基である。このアリール基やフェニル基は置換基を有していてもよく、この置換基としてはハロゲン原子、特にフッ素原子が好ましい。

【0010】酸性基含有モノマーとしては、下記式1で表される化合物が好ましい。ただし、 $R^1$ は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、 $R^2$ は単結合または炭素数8以下のアルキレン基、Zはカルボン酸基、トリフルオロメチル基2個と水酸基が結合した炭素原子（以下、「1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基」という。）、トリフルオロメチル基、メチル基および水酸基が結合した炭素原子（以下、「1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基」という。）、および1個以上（好ましくは3~4個）のフッ素原子が結合したヒドロキシフェニル基、kは0または1を表す。

【0011】

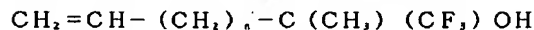
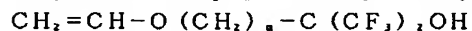
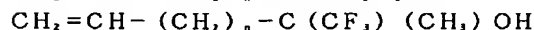
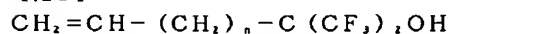


上記式1で表されるモノマーやその他酸性基を有するモノマーとしてはたとえば以下の化合物が挙げられる。下

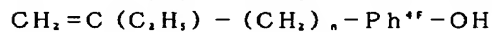
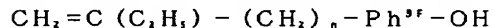
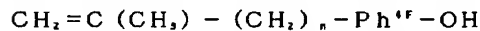
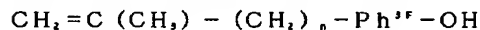
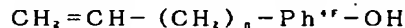
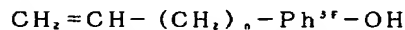
記式において、 $\text{Ph}^{\text{tr}}$ はトリフルオロフェニレン基、 $\text{Ph}^{\text{trf}}$ はテトラフルオロフェニレン基を表わし、それらに結合した水酸基は4位に存在するものとする。 $m$ は2～6の整数、 $n$ は0～8の整数、 $p$ は0～10の整数を表す。

【0012】

【化1】



H



上記以外の酸性基を有するモノマーとしては、たとえば、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基が結合したノルボルネンなどの酸性基を有する環状モノマー、メタクリル酸等の上記以外の不飽和カルボン酸などがある。

【0013】ビニルモノマー(b)におけるブロック化された酸性基のブロック部分は、アルコール類のアルコール性水酸基を除いた残基(たとえば、アルキル基、アルコキシアルキル基など)、アシル基、環状エーテル基などがある。特に、炭素数6以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシアルキル基、ビバロイル基、テトラヒドロピラニル基などが好ましい。したがって、ビニルモノマー(b)は、酸性基を有するモノマーに、酸性基の種類に応じて、アルコール類やカルボン酸などを反応させることにより得られる。

【0014】脂環型ビニルモノマー(c)は重合性二重結合を有する脂環式炭化水素であり、重合性二重結合は脂環内にあっても脂環外にあってもよい。脂環式炭化水素は単環の化合物に限られず、多環や縮合多環の化合物であってもよい。たとえば、ビニル基、ビニルオキシ基、アリル基などが結合したシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカンなど、環内に重合性二重結合を有するシクロアルケンやビシクロアルケンなどがある。

【0015】具体的な脂環型ビニルモノマー(c)としてはたとえば以下の化合物が挙げられる。ビニルシクロヘキサン、ビニルアダマンタン、ビニルノルボルナン類、ビニルビシクロオクタン、シクロヘキシルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテル類、ノルボルニルビニルエーテル類、ビシクロオクチルビニルエーテル

類、ノルボルネン類、ノルボルナジエン。

【0016】含フッ素ポリマー(A)における各モノマー単位の割合はモノマー単位(a):モノマー単位(b):モノマー単位(c)=40～60モル%:30～50モル%:10～30モル%であることが好ましい。モノマー単位(a)の割合が少なすぎると光線透過率が低下する傾向にあり、モノマー単位(b)の割合が少なすぎると耐熱性が低下する傾向にある。

【0017】含フッ素ポリマー(A)は、モノマー単位(a)、モノマー単位(b)およびモノマー単位(c)を必須のモノマー単位として含むが、その特性を損なわない範囲でそれら以外の共重合性のモノマー、好ましくはラジカル重合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は20モル%以下が好ましい。

【0018】含フッ素ポリマー(A)の分子量は、後述する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算数平均分子量は1000～10万が適当であり、好ましくは2000～2万である。数平均分子量が1000未満であると、得られるレジストパターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

【0019】含フッ素ポリマー(A)は、所定割合の前記モノマーを重合開始源の下で共重合させることにより得られる。また、モノマー(c)の代わりに対応するブロック化されていないモノマーを使用して含フッ素ポリマーを製造した後、その含フッ素ポリマー中の酸性基をブロック化剤でブロック化して含フッ素ポリマー(A)を得ることもできる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化合物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

【0020】重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下で行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

【0021】重合を行う温度、圧力も特に限定されるものではないが、0～200℃の範囲で設定することが好ましく、室温から100℃が好ましい。圧力は10MPa以下の範囲が好ましく用いられ、3MPa以下の範囲が特に好ましい。

【0022】光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)としては、通常の化学増幅型レジスト材に使用されている酸発生化合物が採用可能である。すなわち、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、アリールフェニルジアゾニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、のようなオニウム塩、トリクロロメチル-s-トリアジン類などが挙げられる。(C)成分の有機溶媒は(A)、(B)両成分を溶解するものであれば特に限定されるものではない。メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げられる。

【0023】本発明レジスト組成物における各成分の割合は、通常含フッ素ポリマー(A)100質量部に対し酸発生化合物(B)0.1~20質量部および有機溶媒(C)50~2000質量部が適当である。好ましくは、含フッ素ポリマー(A)100質量部に対し酸発生化合物(B)0.1~10質量部および有機溶媒(C)100~1000質量部である。

【0024】本発明レジスト組成物には塗布性の改善のために界面活性剤、酸発生パターン調整のために含窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等を目的に応じ適宜配合できる。また本発明レジスト組成物は、各成分を均一に混合した後0.2~2μmのフィルターによってろ過して用いることが好ましい。

【0025】本発明のレジスト組成物をシリコーンウエハなどの基板上に塗布乾燥することによりレジスト膜が形成される。塗布方法には回転塗布、流し塗布、ロール塗布等が採用される。形成されたレジスト膜上にパターンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、その後現像処理がなされパターンが形成される。

【0026】照射される活性エネルギー線としては、波長436nmのg線、波長365nmのi線等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザー等の遠紫外線、電子線、及びX線が挙げられる。

【0027】現像処理液としては、各種アルカリ水溶液が適用される。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルアミン等が例示可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説

明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。まず実施例に先立ち本発明で使用したポリマーの合成例を示す。なお、R113はトリクロロトリフルオロエタン(有機溶媒)、TFEはテトラフルオロエチレン、HFPはヘキサフルオロプロピレン、T'はテトラヒドロピラニル-2-イル基、PTFEはポリテトラフルオロエチレンを表す。

【0029】(合成例1)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、TFE22.4g、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(以下モノマー(b1)という)12.2g、ビニルシクロヘキサノール3.5gを導入した。40℃に昇温し、10質量%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。40℃に達した時点での圧力は0.11MPaであった。5時間反応後圧力は0.093MPaに低下した。オートクレーブを室温まで冷却後、未反応ガスをバージし、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、5.1gの含フッ素ポリマーを得た。

【0030】得られたポリマーの組成はTFE単位/モノマー(b1)単位/ビニルシクロヘキサノール単位=40/42/18(モル%)であった。得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は7000であった。

【0031】(合成例2)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、TFE22.4g、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(以下モノマー(b2)という)14.2g、シクロヘキシルビニルエーテル4.0gを導入した。40℃に昇温し、10質量%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。40℃に達した時点での圧力は0.11MPaであった。2時間反応後圧力は0.088MPaに低下した。オートクレーブを室温まで冷却後、未反応ガスをバージし、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、6.3gの含フッ素ポリマーを得た。

【0032】得られたポリマーの組成はTFE単位/モノマー(b2)単位/シクロヘキシルビニルエーテル単位=49/35/16(モル%)であった。また、ポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量8500であった。

【0033】(合成例3)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、HFP33.6g、モノマー(b1)12.2g、1-ビニルアダマンタン4.4gを導入した。40℃に昇温し、10%のジイソプロピル

パーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。40℃に達した時点での圧力は0.0735MPaであった。7時間反応後圧力は0.064MPaに低下した。オートクレーブを室温まで冷却後、未反応ガスをバージし、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、5.8gの含フッ素ポリマーを得た。

【0034】得られたポリマーの組成はHFP単位/モノマー(b1)単位/ビニルアダマンタン=37/45/18(モル%)であった。得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は4000であった。

【0035】(合成例4)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を100g仕込み、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(以下PPVEという)59g、モノマー(b1)12.2g、ビニルシクロヘキサン3.5gを導入した。40℃に昇温し、10%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。5時間反応後オートクレーブを室温まで冷却後、ポリマー溶液を取り出した。

【0036】得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、10.5gの含フッ素ポリマーを得た。得られたポリマーの組成はPPVE単位/モノマー(b1)単位/ビニルシクロヘキサン単位=35/44/21(モル%)であった。また得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は5500であった。

【0037】(合成例5)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、TFE22.0g、5-(1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2,2-トリフルオロエチル)ノルボルネン(以下、モノマー(b3)という)16.6g、ビニルシクロヘキサン3.5gを導入した。40℃に昇温し、10%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。40℃に達した時点での圧力は0.11MPaであった。5時間反応後圧力は0.093MPaに低下した。オートクレーブを室温まで冷却後、未反応ガスをバージし、ポリマー溶液を取り出した。

【0038】得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、5.1gの含フッ素ポリマーを得た。得られたポリマーの組成はTFE単位/モノマー(b3)単位/ビニルシクロヘキサン単位=40/42/18(モル%)であった。また得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところポリスチレン換算数平均分子量は6100で

あった。

【0039】(合成例6)脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、TFE22.0g、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O-T}^*$ (以下、モノマー(b4)という)18.9g、ビニルシクロヘキサン3.5gを導入した。40℃に昇温し、10質量%のジイソプロピルパーオキシジカーボネートのR113溶液4mlを圧入し重合を開始した。40℃に達した時点での圧力は0.11MPaであった。5時間反応後圧力は0.093MPaに低下した。オートクレーブを室温まで冷却後、未反応ガスをバージし、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、6.5gの含フッ素ポリマーを得た。

【0040】得られたポリマーの組成はTFE/モノマー(b4)/ビニルシクロヘキサン=35/45/25(モル%)であった。また得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は4400であった。

#### 【0041】実施例1

合成例1で合成した含フッ素ポリマー100質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート5質量部をシクロヘキサノン700質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.4μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光度計で測定したところ193nmの透過率は74%であった。

【0042】窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量30mJ/cm<sup>2</sup>のときに、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

#### 【0043】実施例2

合成例2で合成した含フッ素ポリマー100質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート5質量部をシクロヘキサノン700質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過して、レジスト用の組成物とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.5μmのレジス

ト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は65%であった。

【0044】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてA r Fエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量30mJ/cm<sup>2</sup>のときに、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ボジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

#### 【0045】実施例3

合成例3で合成した含フッ素ポリマー100質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート5質量部をシクロヘキサノン700質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過して、レジスト用の組成物とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は78%であった。

【0046】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてA r Fエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量25mJ/cm<sup>2</sup>のときに、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ボジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

#### 【0047】実施例4

合成例2で合成した含フッ素ポリマー100質量部とジメチルフェニルスルホニウムトリフレート5質量部を(C)成分の酪酸エチル700質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過して、レジスト用の組成物とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は71%であった。

【0048】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ

た。そのマスクを通じてA r Fエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量20mJ/cm<sup>2</sup>のときに、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ボジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

#### 【0049】実施例5

合成例2で合成した含フッ素ポリマー100質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート5質量部をシクロヘキサノン700質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過して、レジスト用の組成物とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は73%であった。

【0050】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてA r Fエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量30mJ/cm<sup>2</sup>のときに、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ボジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

#### 【0051】実施例6

合成例2で合成した含フッ素ポリマー100質量部とN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクイミド5質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いてろ過して、レジスト用の組成物とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.4μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は78%であった。

【0052】窒素で装置内部を置換した露光実験装置に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてA r Fエキシマレーザ光を照射し、その後80℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で2分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量20mJ/cm<sup>2</sup>のとき

に、レジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の0.25  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

【0053】実施例7

実施例1から6のレジスト膜の波長157 nmの光に対\*

\*する透過率を測定した。その結果以下の表のように高い透過率を得た。

【0054】

【表1】

	波長157 nmの光に対する透過率 (%)
実施例1	50
実施例2	43
実施例3	50
実施例4	55
実施例5	51
実施例6	52

【0055】実施例8

実施例1-6のレジスト膜の耐熱性を評価した。評価法と結果を表2に示す

【0056】

【表2】

	耐熱性
実施例1	◎
実施例2	○
実施例3	◎
実施例4	○
実施例5	○
実施例6	○

※【0057】耐熱性：パターン状薄膜を形成したシリコン基板を170℃で1時間加熱後、膜厚変化を測定。90%を超えるものを◎、85%を超えるものを○、それ以下を×とした。

【0058】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、アルカリ水溶液で現像可能で短波長の光源が適用でき、しかも平坦性、ドライエッチング耐性、耐熱性等に優れたパターン状薄膜を容易に形成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

27/16

27/16

27/18

27/18

29/10

29/10

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 岡田 伸治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AA10 AA18 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE07 BE10  
BG00 CB06 CB43 CB45 FA17  
4J002 BC121 BD141 BD151 BD161  
BE041 BG031 EM006 EQ036  
EU186 EV296 FD206 GH00  
GP03 HA05  
4J100 AA15R AA20R AB07Q AC24P  
AC26P AC27P AE09Q AE09R  
AE35Q AE39P AG33Q AL14Q  
AR11R AR21R BA02Q BA04Q  
BA20Q BA55Q BB07Q BB18Q  
BC04R BC08R BC09R BC43Q  
BC53Q CA05 DA39 JA01  
JA38